



TITLE:

7.液体合金理論について：現象論と  
実体論(液体金属の構造および物性  
に関するシンポジウム,研究会報告)

AUTHOR(S):

古川, 和男

---

CITATION:

古川, 和男. 7.液体合金理論について：現象論と実体論(液体金属の構造  
および物性に関するシンポジウム,研究会報告). 物性研究 1972, 17(4):  
297-304

ISSUE DATE:

1972-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88393>

RIGHT:

## 7. 液体合金理論について — 現象論と実体論 —

日本原子力研究所 古 川 和 男

### § 1. はしがき

合金系は、最も複雑でむずかしい二元素系であるといつてよいであろう。したがって近年、厳密な理論的研究が始まった<sup>1)</sup>としても道は余りに遠いという感がなきにしもあらずである。といつても、単純な現象論に止っているのは残念である。この10年来、一層実験精度が上り膨大かつ貴重なデータが増えているのであるから、この成果に基いて現実の技術開発に役立たせられるよう、もう少し予見力のある論理体系を作る試みが中間的にあつてよいのではないかと思う。

言いかえれば、電子論的な厳密な理論の成果も活かしながら、しかし基礎を現象論に置いてそれを一般化して行く実体論的 approach がもう少し顧みられてよいと思う。それを飛び越して本質論的論議にばかり急ぎすぎては、箇々の努力が活されないまゝとなり、技術開発面から要請に答えられないと思う。

では、合金系についてどのような実体(?)をとらえていったらよいのであろうか? 筆者が一昔前に提起した話題<sup>2)3)</sup>が少し役立つように思うので、要点を話させていただきたいと思う。

### § 2. 要 約

Paulingの金属結合論<sup>4)</sup>に従つて、合金元素の電氣的陰性度 ( electronegativity )を決定し、それと金属結合半径とを2つの parameter にすると、混合熱、溶解度の予測をかなり行うことができるようになる。

溶解度の予測は、最も困難な問題の一つであつたが、また実用面、技術面では最も必要な情報である。またこのような現象論的 data の整理から、金属元素が混合する場合の実体的変化がある程度予測できるであろう。

## § 3. 合金元素の電氣的陰性度の決定

元素の電氣的陰性度 (X) は、次のように定義される。

$$X = (\text{Ionization potential} + \text{Electron Affinity}) / 2 \quad (1)$$

これは electron volts の単位で計算される正の数値である。しかし実際は Pauling<sup>4)</sup> が示したように化合結合エネルギー (D) の値を利用してきめられる。

$$(X_A - X_B)^2 = D(A-B) - \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2} \equiv \Delta(\text{e.V.}) \quad (2)$$

または

$$(X_A - X_B) = 0.208 \sqrt{\Delta(\text{kcal/mol})} \quad (3)$$

所で X は普通 gas 分子における D を使って与えられているが、多価元素では、その原子価 (v) によってその値が異なり、合金系にどの値が適当であるか判定の目度がない。したがって、合金の混合熱 ( $E_m$ ) を (3) に適用して、合金元素のための電氣的陰性度をきめてやらねばならない。所で  $E_m$  は

$$E_m = -E_c + E_s \quad E_c > 0, E_s \geq 0 \quad (4)$$

即ち electro-chemical energy ( $E_c$ ) と原子半径 (r) の差から生ずる strain (または misfit) energy ( $E_s$ ) との和であるが、後者は規則格子では殆ど零になる。

今 1 : 1 合金 A B 間の平均結合数を  $\bar{v}$  とすれば

$$|X_A - X_B| = 0.208 [E_c(\text{kcal/mol}) / \bar{v}]^{1/2} \quad (5)$$

によって X が決定できる。

まず、 $E_c$  は

$$E_c = -(E_m - E_s) \quad (6)$$

であるが、 $E_s$  は適用範囲の広い Hildebrand<sup>5)</sup> の solubility parameter ( $\delta$ ) を使って計算することとする。

$$E_s = \frac{1}{4} (V_A + V_B) (\delta_A - \delta_B)^2, \quad (7)$$

$$V = \text{molar volume}; \quad \delta = \left( \frac{\text{heat of vapori.}}{V} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$\delta$  は単位体積当りの cohesive energy に関係した量である。

$\bar{v}$  は、Pauling が金属原子間距離の合理的解釈を行うためにまとめた金属結合論<sup>4)</sup>で定めた原子価( $v$ )を利用し、 $v_A, v_B$  の内小さい方を  $\bar{v}$  とする仮設を用いてみた。<sup>3)</sup>

実測の  $E_m$  を用いて (5), (6) 式より決定された  $X$  の値は、第 1 図に示されてある。横軸は配位数が 12 のとき。

#### §4 金属間溶解度について

この  $X$  の応用の一例として、液体金属技術の研究開発に利用して大いに役立っている金属間溶解度予測図を示してみたい。第 2 図、第 3 図に、Na および Mg を母元素とした場合を示した。縦軸は  $X$  で、横軸は配位数 12 の時の  $r$  である。

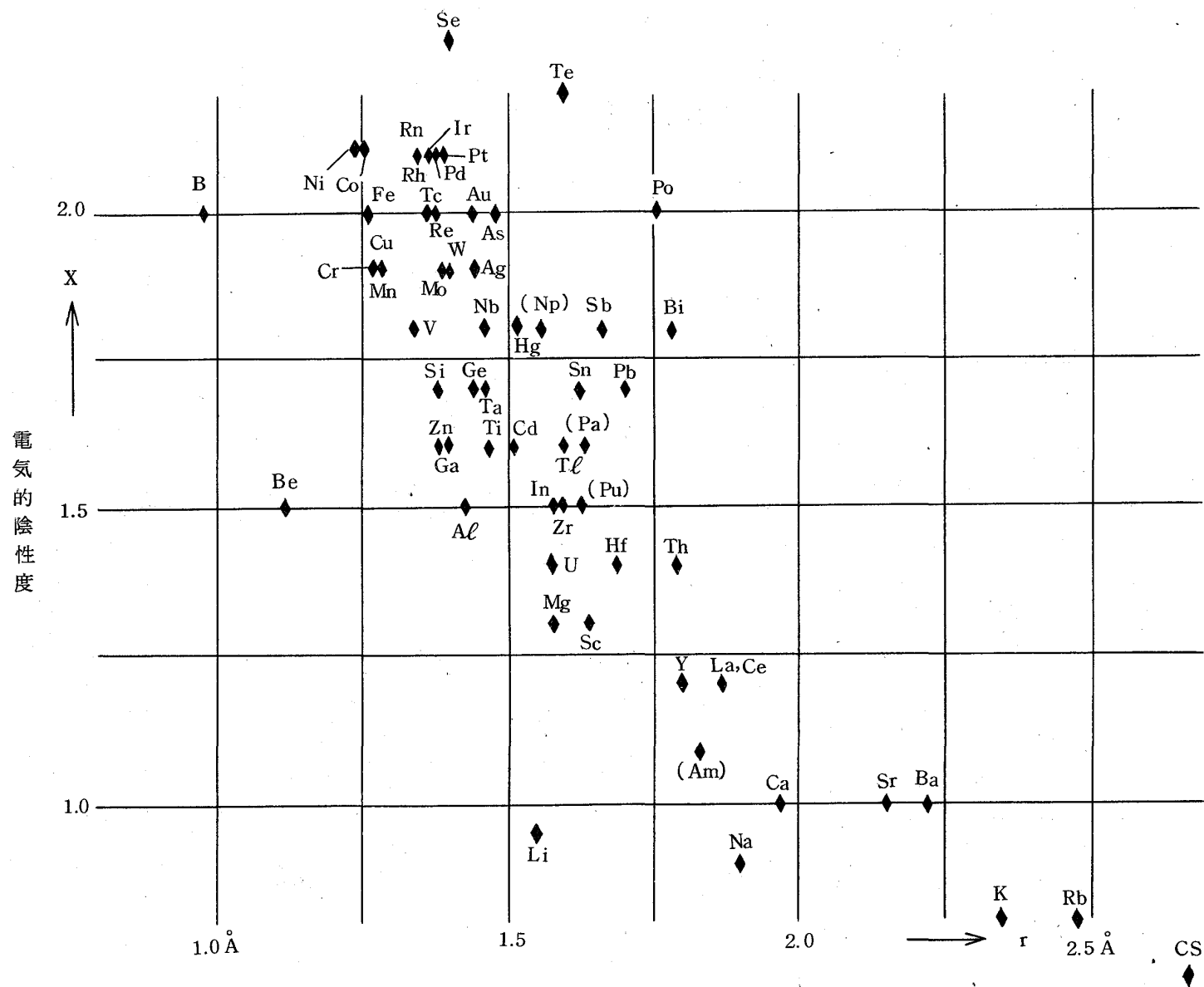
これらの図から明かなように、溶解しやすい元素は母元素の結合半径に近い (Hume - Rotherly)<sup>6)</sup> という定説はくづれていることが分った。即ち、母元素を中心とし、 $X$  の大きい所で結合半径( $r$ )の小さい方に傾いた平行四辺形の中の元素がよく溶け合う (第 4 図)。30—40 箇の図を作ってみた結論として、中心軸の傾きは

$$-\frac{\Delta r}{\Delta X} = 0.2 \sim 0.4 \text{ \AA}$$

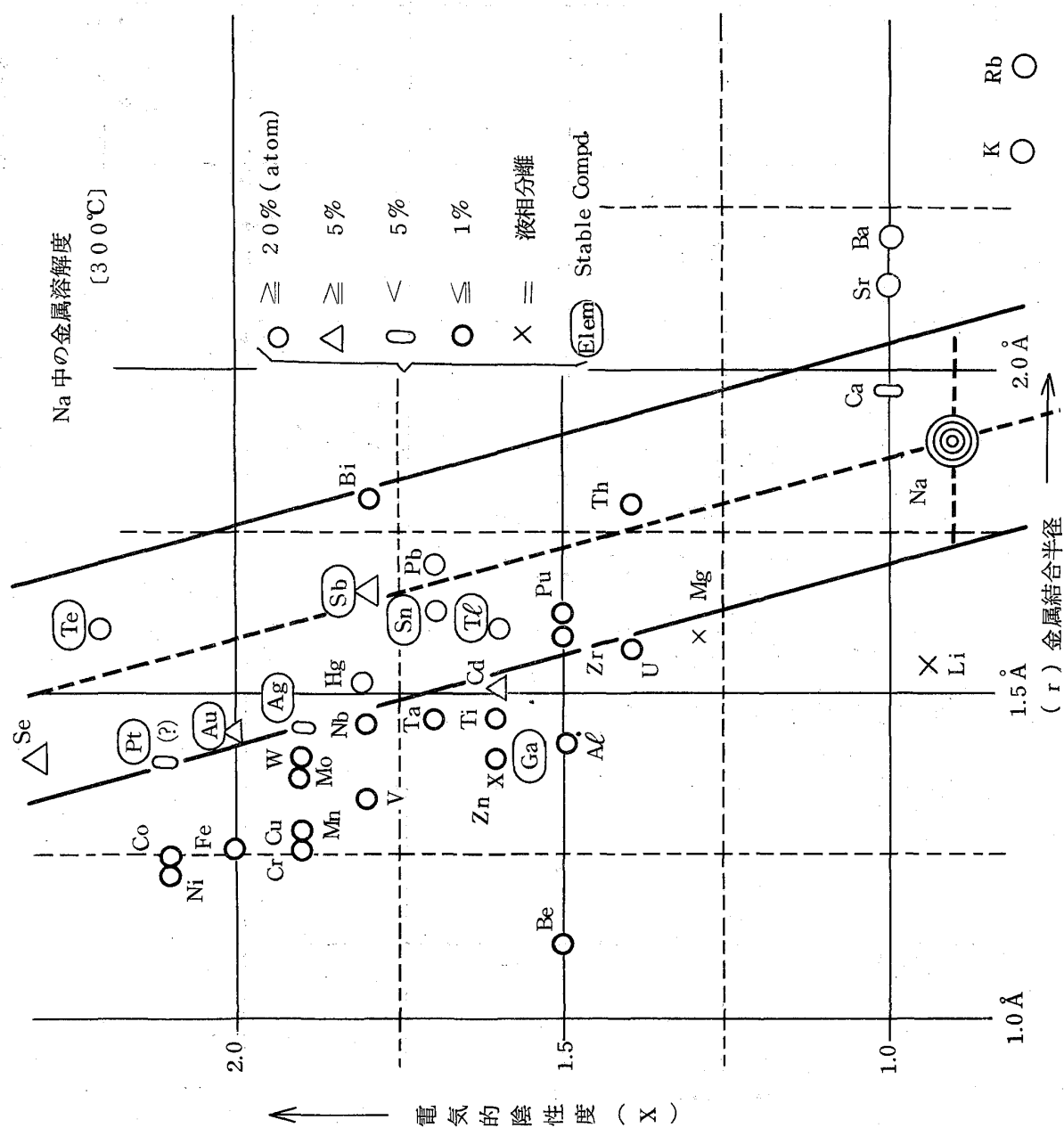
となった。軟かい金属の方が、大きくなる傾向がある。

この原因は、一応  $X_A$  と  $X_B$  の差の大きいものが混ざると、 $X$  の小さい  $A$  から大きい  $B$  に electron transfer がおきて、混った後は  $A$  の半径  $r$  は少し小さく、 $B$  は少し大きくなって、 $r$  の値が近寄り合いそれだけ混りやすくなるためと考えて説明できる。

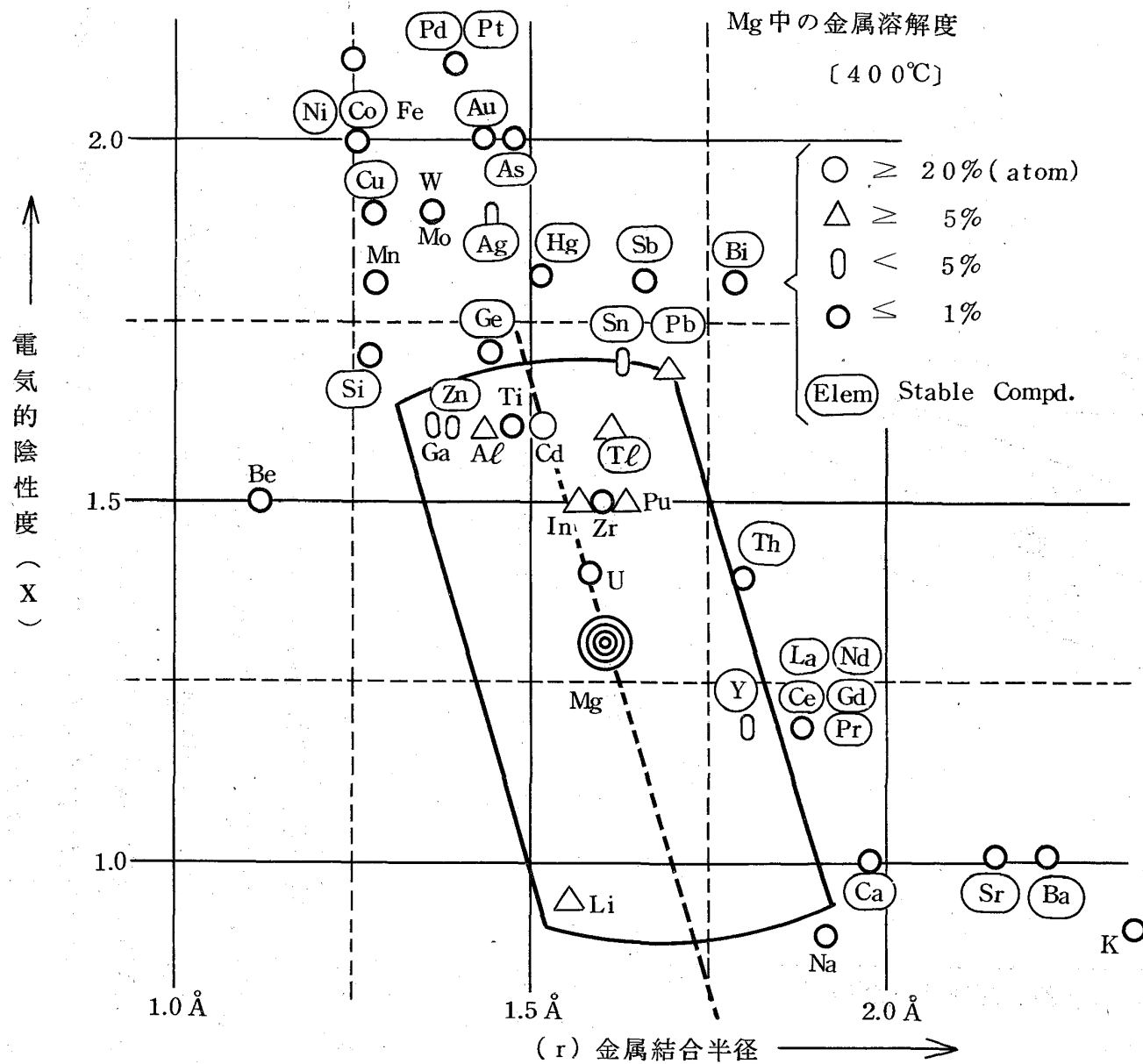
また ( $X_A - X_B$ ) が大きくなると  $A - B$  間の化学的結合力が強まり、第 2, 3 図から分るように安定な金属間化合物を作ってしまうと溶解度は低くなると考えてよいであろう。



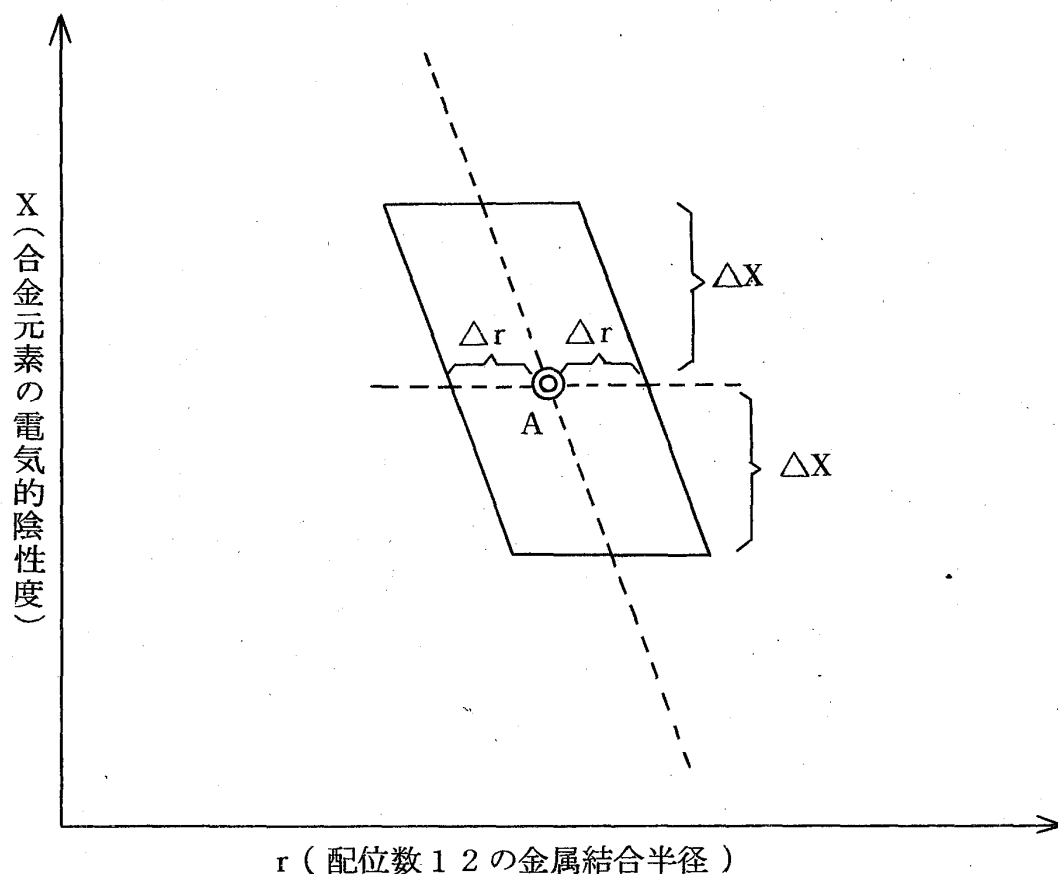
第1図 合金元素の電氣的陰性度 (X) と配位数 12 に対する金属結合半径 (r)



第2図 Na中の金属溶解度〔300℃〕



第3図 Mg 中の金属溶解度 [400°C]



第 4 図 元素 A に 5 mol% 以上の溶解度を示す元素 B の存在領域

## § む す び

これらの構想は、当然、混合熱の予測、二液相分離現象の予測（三元系を含む）にも非常に役立つ。少くも今までの諸説より統一性のある仮設であり、また予測力も強い。その詳細は別の機会に公表したいと思うが、これらから、より合理的な理論の改良の方向が見出せるなら幸いと考えられる。

例えば、電荷移動による静電力効果や、寸法変化効果を他の理論にも適用してみて、その意義をたしかめてみるのは面白いことであろう。<sup>7)</sup>

なお、以上の論議において合金系の基本的 parameter として、

- (a) 蒸発熱  $E_v$
- (b) 原子半径  $r$  または分子容  $V_m$



(c) 原子価  $v$

(d) 電氣的陰性度  $X$

を使用したか、少くも

(e) 融点  $T_m$

を考慮した論議にすると一層有効になるであろう。また例外の多くは、

(f) 結合軌道の対称性、

または Brillouin 帯の構造と Fermi 面との相関等を考慮しなければならない事を示すと考えられる。

#### 文 献

- 1) 例えば、下地光雄：“溶融合金の電氣的性質”，日本金属学会報，9，  
No. 12 p.792 (1970)
- 2) 古川和男：“溶融金属の構造”，日本金属学会誌，23，No. 11, p.A-322  
(1959)。
- 3) K.Furukawa: “On the electronegativity of Alloy Elements, as  
related to Heats of Mixing, Solid Solubility and Liquid  
Immiscibility. (1961, unpublished)。
- 4) L.Pauling: “The Nature of the Chemical Bond,” 3rd Ed.(1960)
- 5) J.H.Hildebrand & R.L.Scott: “the Solubility of Non — Electrolytes”  
(1950)。
- 6) W.Hume — Rothery & G.V.Raynor: “The Structure of Metals and  
Alloys,” (1954)。
- 7) 野口精一郎：私信 (1971.11)